



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 高分子科学简明教程

董炎明 张海良 编著



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 高分子科学简明教程

董炎明 张海良 编著



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材之一。

本书是一本简明的高分子科学基础教材。全书共9章。第1章简要介绍高分子科学概貌。第2章以人类最早利用和认识的天然高分子材料为切入点开始高分子科学的介绍。此后的7章涵盖了高分子科学的四大方面,即高分子化学(第3、4、5章)、高分子物理(第6、7章)、高分子材料学(第8章)和高分子成型加工(第9章),其中高分子化学与高分子物理是重点。本书取材新颖、文字通俗、深入浅出、图文并茂,强调基本概念,重视实际应用。每章后附有精选的习题与思考题,各章穿插了大量补充材料(小知识或小故事),集知识性与趣味性于一体,以期增加读者的学习兴趣。

本书可作为高等院校非高分子专业学生,特别是高等师范院校学生的教材。此外,本书还可供高等院校高分子、高分子材料和材料化学专业、中等师范院校化学专业和中等职业院校相关专业的师生,以及非高分子专业的科学工作者和工程技术人员参考阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

高分子科学简明教程/董炎明,张海良编著. —北京:科学出版社,2008  
普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
ISBN 978-7-03-020573-5

I. 高… II. ①董… ②张… III. 高分子材料-高等学校-教材  
IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 007619 号

责任编辑:杨向萍 廖忠博 陈雅娴 / 责任校对:宋玲玲  
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2008年3月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2008年3月第一次印刷 印张:27

印数:1—4 000 字数:528 000

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈铭浩〉)

## 前 言

高分子科学是一门极具广阔发展空间的新兴学科。自 20 世纪 20 年代德国著名科学家斯托丁格(Staudinger)开创这一学科以来,高分子科学和技术的发展极为迅猛,如今已形成非常庞大的高分子工业。其中,我国的合成纤维、合成树脂和合成橡胶已分别居世界产能的第一、二和三位。当今是高分子材料的极盛时代,高分子材料在国民经济、国防工业和高新技术各领域都得到了越来越广泛的应用,已成为现代社会生活中衣、食、住、行所不可缺少的材料。由于高分子科学和技术的重要性,高分子化学与物理已成为理学的“化学”一级学科中与传统的无机化学、有机化学、分析化学和物理化学并列的二级学科。另一方面,在工学的“材料”一级学科中,高分子材料与传统的金属材料和无机非金属材料组成了三大材料,高分子材料成为材料学科中的一个重要分支。因此,高分子科学既是一门基础学科,又是一门应用学科。正是这种“基础性质”和“应用性质”的水乳交融,理论研究、应用研究与工业发展相互促进,推动了高分子学科的持续快速发展,显示出强大的竞争力和生命力。

本书主要是为了满足理工科和师范类高等院校中非高分子专业学生的需要而编写。它是一本简明的高分子科学基础教材,涵盖了高分子化学、高分子物理、高分子材料学和高分子成型加工四个方面的主要内容。本书集作者 20 多年的高分子教学经验,强调基本概念,重视实际应用,力求做到取材新颖、文字通俗、深入浅出。在各章节中穿插了大量补充材料(小知识或小故事),集知识性与趣味性于一体,以增加学生的学习兴趣,扩大学生的知识面,这些补充材料可供学生课外阅读。此外,本书还注意插图的生动性与质量,以期实现图文并茂。全书的重要术语注有英文,以便学生熟悉高分子英语词汇,还专门编写了一个小知识“日语汉字中的高分子术语”供阅读日语高分子教科书时参考。

本书适合的学时数是 36~54。当学时数较少时,书中某些章节(如第 8、9 章)可作为课外阅读材料。

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材之一。本书的前身是 2004 年由科学出版社出版的《高分子科学教程》,本次进行了较大幅度的修订。本书第 1、2 章和第 6~9 章由董炎明撰写,第 3~5 章由张海良撰写、董炎明修订,全书由董炎明定稿。

本书编写过程中吸取了国内外诸多同类教材之精华,尤其参阅和引用了书末所列的著作和文献。博士生杨柳林编写了“聚合物纳米材料”、“树状高分子”和“刷

形聚合物”三篇“小知识”，协助完成了一些绘图工作；硕士生马莹莹、学贤、黄木河、许晓熊等人协助整理了两篇“小知识”（“红外光谱”和“核磁共振谱”）的有关资料；硕士生申丙星、杨雪慧参与了另外两篇“小知识”的图片制作，在此一并致谢。

由于作者水平和编写时间所限，书中不足之处和疏漏、错误在所难免，甚盼读者提出批评和建议，以便再版时改正。

作者

2007年12月于厦门大学

高分子科学简明教程 作者 2007年12月于厦门大学

高分子科学简明教程 作者 2007年12月于厦门大学

高分子科学简明教程 作者 2007年12月于厦门大学

编者联系方式：厦门大学材料科学与工程学院，邮编：361005，E-mail: ymdong@xmu.edu.cn

# 目 录

37	.....	.....	.....	.....	.....
38	.....	.....	.....	.....	.....
39	.....	.....	.....	.....	.....
40	.....	.....	.....	.....	.....
41	.....	.....	.....	.....	.....
42	.....	.....	.....	.....	.....
43	.....	.....	.....	.....	.....
44	.....	.....	.....	.....	.....
45	.....	.....	.....	.....	.....
46	.....	.....	.....	.....	.....
47	.....	.....	.....	.....	.....
48	.....	.....	.....	.....	.....
49	.....	.....	.....	.....	.....
50	.....	.....	.....	.....	.....
51	.....	.....	.....	.....	.....
52	.....	.....	.....	.....	.....
53	.....	.....	.....	.....	.....
54	.....	.....	.....	.....	.....
55	.....	.....	.....	.....	.....
56	.....	.....	.....	.....	.....
57	.....	.....	.....	.....	.....
58	.....	.....	.....	.....	.....
59	.....	.....	.....	.....	.....
60	.....	.....	.....	.....	.....
61	.....	.....	.....	.....	.....
62	.....	.....	.....	.....	.....
63	.....	.....	.....	.....	.....
64	.....	.....	.....	.....	.....
65	.....	.....	.....	.....	.....
66	.....	.....	.....	.....	.....
67	.....	.....	.....	.....	.....
68	.....	.....	.....	.....	.....
69	.....	.....	.....	.....	.....
70	.....	.....	.....	.....	.....
71	.....	.....	.....	.....	.....
72	.....	.....	.....	.....	.....
73	.....	.....	.....	.....	.....
74	.....	.....	.....	.....	.....
75	.....	.....	.....	.....	.....
76	.....	.....	.....	.....	.....
77	.....	.....	.....	.....	.....
78	.....	.....	.....	.....	.....
79	.....	.....	.....	.....	.....
80	.....	.....	.....	.....	.....
81	.....	.....	.....	.....	.....
82	.....	.....	.....	.....	.....
83	.....	.....	.....	.....	.....
84	.....	.....	.....	.....	.....
85	.....	.....	.....	.....	.....
86	.....	.....	.....	.....	.....
87	.....	.....	.....	.....	.....
88	.....	.....	.....	.....	.....
89	.....	.....	.....	.....	.....
90	.....	.....	.....	.....	.....
91	.....	.....	.....	.....	.....
92	.....	.....	.....	.....	.....
93	.....	.....	.....	.....	.....
94	.....	.....	.....	.....	.....
95	.....	.....	.....	.....	.....
96	.....	.....	.....	.....	.....
97	.....	.....	.....	.....	.....
98	.....	.....	.....	.....	.....
99	.....	.....	.....	.....	.....
100	.....	.....	.....	.....	.....
101	.....	.....	.....	.....	.....
102	.....	.....	.....	.....	.....
103	.....	.....	.....	.....	.....
104	.....	.....	.....	.....	.....
105	.....	.....	.....	.....	.....
106	.....	.....	.....	.....	.....
107	.....	.....	.....	.....	.....
108	.....	.....	.....	.....	.....
109	.....	.....	.....	.....	.....
110	.....	.....	.....	.....	.....
111	.....	.....	.....	.....	.....

2.2	天然橡胶	37
	【小故事】 橡胶硫化方法的发明	39
2.3	蛋白质	40
	【小知识】 分子病	43
	【小知识】 世界上人工全合成的第一个蛋白质	44
	【小知识】 从天然皮革、人造革、合成革到超纤皮	45
2.4	核酸	46
	【小知识】 相对分子质量最大的高分子	47
	【小知识】 直接观察 DNA 双螺旋结构	50
	习题与思考题	50
<b>第3章</b>	<b>链式聚合反应</b>	<b>52</b>
3.1	概述	52
3.1.1	一般性特征	52
3.1.2	链式聚合反应的单体	54
3.2	自由基链式聚合反应	56
3.2.1	自由基聚合的基元反应	56
3.2.2	链引发反应	59
3.2.3	聚合速率	68
3.2.4	相对分子质量和链转移反应	74
3.2.5	阻聚和缓聚	81
3.2.6	反应速率常数的测定	84
3.2.7	相对分子质量分布	85
3.2.8	聚合方法	86
	【小知识】 微乳液聚合	94
3.3	离子型聚合反应	96
3.3.1	离子型聚合的单体	96
3.3.2	离子型聚合的引发剂体系	98
3.3.3	溶剂	101
3.3.4	阳离子聚合反应机理	102
3.3.5	阴离子聚合反应机理	105
3.3.6	离子型聚合与自由基聚合的比较	107
3.4	配位聚合反应	109
3.4.1	引言	109
3.4.2	配位聚合的基本概念	110
3.4.3	Ziegler-Natta 引发体系	112

001	【小知识】 配位聚合的新型高效引发剂——金属茂	114
001	3.4.4 $\alpha$ -烯烃配位聚合的基元反应	115
070	3.4.5 $\alpha$ -烯烃配位聚合的机理	117
071	3.4.6 共轭双烯烃的配位聚合	119
071	3.5 链式活性聚合反应	119
071	3.5.1 活性聚合的定义与一般特性	119
071	3.5.2 活性聚合的实现	121
071	【小知识】 ATRP 的发明者	132
081	3.5.3 活性聚合的应用	132
081	【小知识】 刷形聚合物和高分子构筑	134
090	3.6 链式共聚合反应	136
091	3.6.1 引言	136
091	3.6.2 共聚合方程与竞聚率	137
091	3.6.3 共聚行为类型及共聚物组成曲线	139
091	3.6.4 共聚产物组成控制	143
091	3.6.5 竞聚率的测定和影响因素	145
091	3.6.6 自由基共聚合反应	147
091	3.6.7 离子型共聚合反应	149
091	习题与思考题	150
	<b>第 4 章 逐步聚合反应</b>	154
000	4.1 概述	154
100	4.1.1 一般特征	154
100	4.1.2 逐步聚合类型	155
100	4.1.3 缩聚反应的分类	157
000	4.2 逐步聚合反应的单体	158
110	4.2.1 逐步聚合反应常见的单体	158
210	4.2.2 反应基团的数目与官能度	159
210	4.3 线型缩聚反应的机理	159
210	4.3.1 线型缩聚与成环倾向	159
210	4.3.2 线型缩聚机理——逐步和平衡	160
210	4.4 线型缩聚动力学	162
710	4.4.1 缩聚反应速率及其测定	162
810	4.4.2 官能团等活性概念	163
010	4.4.3 线型缩聚动力学	164
010	4.5 线型缩聚物的相对分子质量及其分布	169



111	4.5.1	反应程度对聚合度的影响	169
112	4.5.2	缩聚平衡对聚合度的影响	169
113	4.5.3	线型缩聚物聚合度的控制	170
114	4.5.4	线型缩聚物的相对分子质量分布	173
115	4.6	非线型逐步聚合反应	173
116	4.6.1	一般特征	173
117	【小知识】	长得像棵树的高分子	175
118	4.6.2	凝胶化作用和凝胶点	179
119	4.7	逐步聚合反应实施方法	183
120	【小知识】	浅谈聚合物的红外光谱	186
121	【小知识】	浅谈聚合物的核磁共振谱	190
122		习题与思考题	193
	<b>第5章</b>	<b>聚合物的化学反应</b>	<b>195</b>
123	5.1	概述	195
124	5.2	聚合物化学反应的分类、特性及其影响因素	195
125	5.2.1	聚合物化学反应的分类	195
126	5.2.2	聚合物化学反应的特性	196
127	5.2.3	聚合物化学反应的影响因素	196
128	5.3	聚合物的相似转变及其应用	199
129	5.3.1	引入新基团	199
130	5.3.2	基团的转化	200
131	5.4	聚合度变大的化学转变及其应用	201
132	5.4.1	交联	201
133	5.4.2	接枝	204
134	5.4.3	嵌段共聚	209
135	5.4.4	扩链	211
136	5.5	聚合度变小的化学转变——聚合物的降解	212
137	5.5.1	水解、化学降解和生化降解	212
138	5.5.2	热降解	213
139	【小知识】	热重分析法	213
140	5.5.3	热氧化降解和稳定	216
141	5.5.4	光降解和光氧化	217
142	5.5.5	机械降解和超声波降解	218
143	5.5.6	聚合物的防老化	219
144	5.5.7	绿色高分子的概念	219

108	·【小知识】 二氧化碳也能用来合成树脂	221
108	·【小知识】 组织工程支架和玉米塑料	221
208	习题与思考题	223
<b>第6章 聚合物的结构</b>		225
008	6.1 高分子链的二级结构	225
218	·6.1.1 高分子链的内旋转构象	225
218	·6.1.2 高分子链的柔顺性及其结构影响因素	226
218	·6.1.3 高分子链的构象统计	229
018	6.2 高分子链的三级结构	231
228	·6.2.1 结晶结构	231
228	·【小知识】 偏光片的制备和应用	235
231	·【小知识】 微生物聚酯的环带球晶	239
242	·【小知识】 原子力显微镜和球晶生长过程的观察	240
242	·【小知识】 用X射线衍射测定聚合物的结晶度	245
242	·6.2.2 取向结构	248
242	·【小知识】 蜘蛛丝、蚕丝和取向	250
252	·6.2.3 液晶态结构	250
252	·6.2.4 高分子共混物的形态结构	254
252	习题与思考题	255
<b>第7章 聚合物的性质</b>		258
258	7.1 聚合物的溶液性质	258
258	·7.1.1 分子间相互作用和溶度参数	258
260	·7.1.2 溶剂的选择	260
262	·【小知识】 溶度参数与粘接强度	262
262	·7.1.3 高分子溶液的热力学性质	263
262	·7.1.4 相对分子质量及其分布测定方法	265
264	·【小知识】 刚性最大的高分子——烟草花叶病毒	270
264	7.2 聚合物的热性质	275
264	·7.2.1 形变-温度曲线	275
264	·7.2.2 玻璃化转变	278
264	·7.2.3 高弹态	283
272	·7.2.4 流动温度和黏流态	283
272	7.3 聚合物的力学性质	288
272	·7.3.1 应力-应变曲线	288
272	·7.3.2 聚合物的力学松弛——黏弹性	295

138	7.4 聚合物的电学性质 .....	304
138	7.4.1 聚合物的介电性 .....	304
138	7.4.2 聚合物的导电性 .....	305
138	7.4.3 聚合物的静电现象 .....	308
138	习题与思考题 .....	309
	<b>第8章 合成材料</b> .....	315
138	8.1 塑料 .....	315
138	8.1.1 通用塑料 .....	315
138	【小故事】 聚乙烯和聚四氟乙烯的发现 .....	319
138	【小知识】 比水轻的塑料 .....	322
138	【小知识】 第一种人造聚合物的诞生 .....	328
138	8.1.2 工程塑料 .....	331
138	8.1.3 特种塑料 .....	345
138	8.2 合成橡胶 .....	346
138	8.2.1 橡胶的结构特征 .....	346
138	8.2.2 合成橡胶的品种 .....	347
138	【小知识】 橡胶纤维、橡胶塑料和海绵橡胶 .....	352
138	8.3 合成纤维 .....	354
138	8.3.1 成纤聚合物 .....	354
138	8.3.2 合成纤维的主要品种 .....	355
138	【小知识】 邮票中的合成纤维 .....	356
138	【小故事】 尼龙的发明 .....	358
138	【小知识】 世界上最细的纤维 .....	361
138	【小知识】 电纺丝——一种制造纳米纤维的方法 .....	362
138	8.4 功能高分子 .....	363
138	8.4.1 离子交换树脂 .....	363
138	8.4.2 分离膜 .....	364
138	8.4.3 高分子絮凝剂 .....	367
138	8.4.4 超强吸水剂 .....	367
138	8.4.5 微胶囊 .....	368
138	8.4.6 高分子催化剂和固定化酶 .....	368
138	8.4.7 导电高分子 .....	370
138	【小故事】 诺贝尔化学奖得主白川英树和导电塑料的故事 .....	371
138	8.4.8 感光高分子 .....	372
138	8.4.9 医用高分子 .....	373

---

【小知识】 硅橡胶人造器官 .....	376
【小知识】 涂料 .....	376
【小知识】 粘接剂 .....	377
【小知识】 干型高分子粘接剂——壁虎胶带 .....	378
【小知识】 聚合物纳米材料 .....	380
习题与思考题 .....	385
<b>第9章 聚合物的加工成型</b> .....	<b>388</b>
9.1 成型物料的配制 .....	389
9.1.1 配方的选定与原材料的准备 .....	389
9.1.2 混合 .....	389
9.1.3 塑炼 .....	390
9.1.4 粉碎和造粒 .....	391
9.2 挤出成型 .....	391
9.2.1 几种常见的挤出成型工艺 .....	391
9.2.2 两种常见的挤出机 .....	393
9.3 注射成型 .....	395
9.4 压延成型 .....	396
9.5 模压成型 .....	397
9.6 中空吹塑成型 .....	397
9.7 其他成型方法 .....	398
【小知识】 反应注射成型 .....	399
9.8 橡胶成型加工 .....	400
9.9 合成纤维的成型加工 .....	401
【小知识】 日语汉字中的高分子术语 .....	402
习题与思考题 .....	403
参考答案 .....	405
参考文献 .....	412
附录 .....	414
附录1 聚合物名称 .....	414
附录2 普通塑料的综合性鉴定流程图(英国 I. C. I.) .....	419

## 第1章 概 论

### 1.1 高分子科学的历史和现状

人类直接利用天然高分子的历史可以追溯到远古时期。例如,利用纤维素造纸,利用蛋白质练丝和鞣革,利用生漆做涂料和利用动物胶做墨的粘接剂(又称胶粘剂、黏合剂)等。但人工合成高分子化合物则是 20 世纪才开始的。虽然在 19 世纪的中后期人们已经知道对天然高分子进行改性,典型例子是天然橡胶的硫化成功(1839 年)和硝酸纤维素的发现(1868 年)。然而真正从小分子出发合成高分子化合物是从酚醛树脂开始的(1909 年)。接着在 1912 年出现了丁钠橡胶。

德国化学家斯托丁格(Staudinger)从 1920 年发表划时代的文献“论聚合”起,到 1932 年发表第一部高分子专著《有机高分子化合物——橡胶和纤维素》,历经十余年创立了高分子学说。斯托丁格成为高分子科学的奠基人,1953 年 72 岁的他登上了诺贝尔化学奖的领奖台。

高分子学说一经创立,便有力地促进了高分子合成工业的发展。20 世纪的 20 年代末和 30~40 年代,大量重要的新聚合物被合成出来,如醇酸树脂(1927 年)、聚氯乙烯(1929 年)、脲醛树脂(1929 年)、聚苯乙烯(1933 年)、聚甲基丙烯酸甲酯(1936 年)、尼龙-6(1938 年)、高压聚乙烯(1939 年)、聚偏氯乙烯(1939 年)、丁基橡胶(1940 年)、涤纶(1941 年)、不饱和聚酯(1942 年)、聚氨酯(1943 年)、环氧树脂(1947 年)、聚丙烯腈(1948 年)、ABS(1948 年)等。

到了 50 年代,德国的齐格勒(Ziegler)和意大利的纳塔(Natta)发明了新的催化剂,使乙烯低压聚合制备高密度聚乙烯(1954 年)和丙烯定向聚合制备全同聚丙烯(1957 年)实现工业化。这是高分子科学又一个里程碑,齐格勒和纳塔分享了 1963 年的诺贝尔化学奖。此后,随着新的高效催化剂的问世,聚乙烯、聚丙烯的生产更大型化,价格也更便宜。顺丁橡胶(1958 年)、异戊橡胶(1959 年)和乙丙橡胶(1960 年)等弹性体获大规模发展,同时聚甲醛(1956 年)、聚碳酸酯(1958 年)、聚酰亚胺(1963 年)、聚砜(1965 年)、聚苯硫醚(1968 年)等工程塑料相继出现。各种新的高强度、耐高温等高分子材料层出不穷。所以,从这一时期开始高分子全面走向繁荣。

2000 年,世界上合成材料的年总产量已达到 2 亿吨(其中塑料 1.63 亿吨、合成橡胶 0.11 亿吨、合成纤维 0.28 亿吨)。塑料的增长速度最快(图 1-1),因为塑料

有原料多、生产易、成本低、加工快、比强度大、性能好等特点,可以代替部分金属、木材、皮革等传统材料,塑料现在的产量已超过了木材和水泥等结构材料的总产量。合成橡胶的产量也已超过了天然橡胶。而合成纤维的年产量在 20 世纪 80 年代就已达到了棉花、羊毛等天然和人造纤维的 2 倍。我国高分子工业的发展也极为迅猛,截至 2005 年,我国合成纤维生产能力 1446 万吨,居世界第一;合成树脂(塑料原料)生产能力 2142 万吨,居世界第二;合成橡胶生产能力 163 万吨,居世界第三。

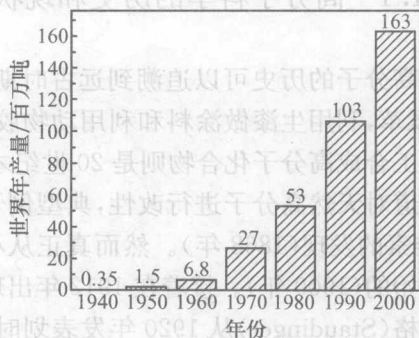


图 1-1 近 60 年来全世界塑料年产量的比较图

当今,高分子科学与高分子工业的研究和发展方向是:①通过新型高效催化剂的开发,重要的通用高分子品种向更大型工业化发展;②通过新型聚合方法、化学和物理改性以及复合,获得新性能、新品种、新用途的高聚物;③开发功能高分子,如生物高分子、光敏高分子、导电高分子等。

### 【小故事】

#### 高分子科学的创始人斯托丁格的故事

早在 1861 年,胶体化学的奠基人英国化学家格雷厄姆曾将高分子与胶体进行比较,并从高分子溶液具有丁铎尔效应等胶体性质出发,提出了高分子是胶体的理论。胶体论者拿胶体化学的理论来套高分子物质,认为纤维素是葡萄糖的缔合体(小分子的物理集合)。该理论在一定程度上解释了某些高分子的性质,得到许多化学家的支持。在当时只有德国有机化学家斯托丁格不同意胶体论者的上述看法。1920 年,斯托丁格发表了“论聚合”的论文,他从研究甲醛和丙二烯的聚合反应出发,认为聚合不同于缔合,分子靠正常的化学键结合起来。这篇论文的发表,就像在一潭平静的湖水中扔进一块石头,引起了一场激烈而又严肃的学术论战。

1922年,斯托丁格进而提出了高分子是由长链大分子构成的观点,动摇了传统的胶体理论的基础。胶体论者坚持认为,天然橡胶是通过部分价键缔合起来的,这种缔合归结于异戊二烯的不饱和状态。他们自信地预言:橡胶加氢将会破坏这种缔合,得到的产物将是一种低沸点的低分子烷烃。针对这一点,斯托丁格研究了天然橡胶的加氢过程,结果得到的是加氢橡胶而不是低分子烷烃,而且加氢橡胶在性质上与天然橡胶几乎没有什么区别。这个结论增强了他关于天然橡胶是由长链大分子构成的信念。随后他又将研究成果推广到多聚甲醛和聚苯乙烯,指出它们的结构同样是由共价键结合形成的长链大分子。

斯托丁格的观点继续遭到胶体论者的激烈反对,有的学者曾劝告说:“离开大分子这个概念吧!根本不可能有大分子那样的东西。”但是斯托丁格没有退却,他更认真地开展有关课题的深入研究,坚信自己的理论是正确的。为此他先后在1924年及1926年召开的德国博物学及医学会议上、1925年召开的德国化学会的会议上详细地介绍了自己的大分子理论,与胶体论者展开了面对面的辩论。辩论主要围绕着两个问题:一是斯托丁格认为测定高分子溶液的黏度可以换算出其相对分子质量,而相对分子质量的多少就可以确定它是大分子还是小分子。胶体论者则认为黏度和相对分子质量没有直接的联系。由于当时缺乏必要的实验证明,斯托丁格显得较被动,处于劣势。但斯托丁格并没有放弃,而是通过反复的研究,终于在黏度和相对分子质量之间建立了定量关系式(著名的斯托丁格方程)。辩论的另一个问题是高分子结构中晶胞与其分子的关系。双方都使用X射线衍射法来观测纤维素,都发现单体与晶胞大小很接近,对此双方的看法截然不同。胶体论者认为一个晶胞就是一个分子,晶胞通过晶格力相互缔合形成高分子。斯托丁格认为晶胞大小与高分子本身大小无关,一个高分子可以穿过许多晶胞。对同一实验事实有不同解释,可见正确的解释与正确的实验同样重要。

在这个关键的问题上,1926年瑞典化学家斯维德伯格用超高速离心机成功地测量了血红蛋白的平衡沉降,由此证明高分子的相对分子质量的确是从几万到几百万。而在美国,卡罗瑟斯通过综合反应得到了相对分子质量在20 000以上的聚合物,支持了大分子的概念。事实上,参加这场论战的科学家都是严肃认真和热烈友好的,他们为了追求科学的真理,都投入了缜密的实验研究,都尊重客观的实验事实。当许多实验逐渐证明斯托丁格的理论更符合事实时,支持斯托丁格的队伍也随之壮大,到1926年的德国化学会上除一人持保留态度外,大分子的概念已得到与会者的一致公认。在大分子理论被接受的过程中,最使人感动的是原先大分子理论的两位主要反对者,晶胞学说的

权威马克和迈那在1928年公开地承认了自己的错误,同时高度评价了斯托丁格的出色工作和坚韧不拔的精神,并且还具体地帮助斯托丁格完善和发展了大分子理论。这就是真正的科学精神!

1932年,斯托丁格总结了自己的大分子理论,出版了《有机高分子化合物——橡胶和纤维素》,成为高分子科学诞生的标志。

斯托丁格还是分子生物学的先驱。他在高分子科学研究取得成功之后,顺理成章地将大分子的概念引入到生物化学中。要证明大分子同样存在于动植物等生物体内,最好能找到除了黏度法之外的其他方法来证明大分子的存在和存在的形式。经过两年多的努力,利用了电子显微镜等现代实验观测手段,终于用事实证明了生物体内存在着大分子。他还提出生命可以由大分子合成的理论。当时,这个理论在科学家中引起了很大的争论,有的科学家对这一理论提出异议:“如果斯托丁格是正确的话,那么就有可能在试管中产生生命。”斯托丁格力排众议,他提出:“现在并没有发现大分子的结构里有什么神秘和不正常的地方。根据简单的有机化学理论,只要正常的有机化合物通过一系列的化学反应,转变为足够大和复杂的大分子,就可以成为生命的源泉。”后来,科学的发展确实证明了斯托丁格的论点是正确的,例如,人工合成牛胰岛素无疑就是向合成蛋白质迈出了可喜的一步。1947年,斯托丁格出版了著作《大分子化学及生物学》,为分子生物学这一前沿学科的建立和发展奠定了基础。

为了配合高分子科学的发展,1947年起他主持编辑《高分子化学》(*Die Makromolekulare Chemie*)这一国际专业杂志。他一生培养了许多高分子研究人才。1965年9月8日,斯托丁格安然去世,享年84岁。

### 【小知识】

高分子科学史的里程碑  
不知是出于巧合还是具有规律性,1953年以来高分子科学界几乎每十年左右就出现一次诺贝尔奖,成为高分子科学历史的一个又一个里程碑。

(1) 1953年斯托丁格(Hermann Staudinger, 1881—1965年)获诺贝尔化学奖,主要贡献是创建高分子学说。

(2) 1963年齐格勒(Karl Ziegler, 1903—1979年)和纳塔(Giulio Natta, 1898—1973年)获诺贝尔化学奖,主要贡献是发明了金属络合催化剂。他们的贡献使得低压聚乙烯、全同聚丙烯和顺丁橡胶的合成成为可能。



(3) 1974年弗洛里(Paul J. Flory, 1910—1985年)获诺贝尔化学奖,主要贡献是缩聚和加聚机理的系统化、高分子溶液的格子理论和高分子溶液的排除体积效应等一系列高分子理论。

(4) 1983年梅里菲尔德(Robert B. Merrifield, 1921—2006年)获诺贝尔化学奖,主要贡献是固相法合成多肽。

(5) 1991年德热纳(Pierre-Gilles de Gennes, 1932—2007年)获诺贝尔物理学奖,主要贡献是成功地将研究简单体系中有序现象的方法推广到高分子、液晶等复杂体系。

(6) 2000年黑格尔(Alan J. Heeger, 1936年—), 马克迪尔米德(Alan G. MacDiarmid, 1927—2007年)和白川英树(Hideki Shirakawa, 1936年—)获诺贝尔化学奖,主要贡献是合成导电高分子。

图 1-2 所示为高分子科学历史上的九位诺贝尔奖获得者。



a. 斯托丁格



b. 齐格勒



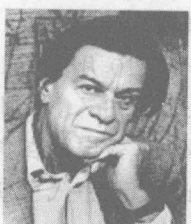
c. 纳塔



d. 弗洛里



e. 梅里菲尔德



f. 德热纳



g. 黑格尔



h. 马克迪尔米德



i. 白川英树

图 1-2 高分子科学史上的九位诺贝尔奖获得者